

(様式第5号)

## X線吸収分光法を用いた固体電解質における タンタルの局所構造解析

Local structure analysis of tantalum in solid electrolytes  
using X-ray absorption spectroscopy

本橋 宏大  
Kota Motohashi

大阪公立大学  
Osaka Metropolitan University

- ※1 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開{論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表}が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※3 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

### 1. 概要

持続可能社会の実現に向けて、全固体電池の実用化は不可欠である。本課題では、全固体ナトリウム電池の実用化に向けたキーマテリアルである固体電解質の局所構造を透過法 XAFS 測定により調べた。測定試料は、高イオン伝導性と高い酸化耐性を有する  $\text{NaCl-TaCl}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$  系酸塩化物である。これまでに、試料は  $\text{Na-Ta-Cl-O}$  ガラスマトリックス中にナノ結晶の  $\text{NaCl}$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  が分散しているがわかっているが、詳細な構造は明らかになっていない。そこで、中心金属の Ta について、XAFS 測定を行った。本測定によって、ガラスマトリックス中の  $\text{TaCl}_6$  ユニットの一部分が酸素に置換されていることが明らかになった。

### (English)

It is essential to commercialize all-solid-state batteries for the realization of sustainable society. We discovered the oxyhalides in the pseudo-ternary system  $\text{NaCl-TaCl}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$  with high conductivity, formability, and oxidation and reduction stabilities. In this study, XAFS spectra of the samples were measured to investigate the local structure. The results revealed that the samples constructed from  $\text{TaO}_x\text{Cl}_y$  units.

### 2. 背景と目的

固体電解質は全固体電池の実用化に向けたキーマテリアルである。近年、硫化物、酸化物固体電解質に加えて、新たな材料群として塩化物が注目されている。塩化物電解質は、一般的に高い導電率と酸化耐性、優れた成形性を有する。これにより、高電位電極材料を用いた全固体電池の安定作動が期待されている。しかし、ナトリウムイオン伝導性塩化物の報告は少なく、材料が限られていた。この状況に対して、我々を含む複数のグループから、新たなエンドメンバーとして  $\text{NaTaCl}_6$  が報告された[1-3]。  $\text{NaTaCl}_6$  は、高い酸化耐性と優れた成形性を有しているが、室温導電率が  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  程度であり、更なる向上が必要で

あった。我々は、 $\text{NaTaCl}_6$ を基軸に $\text{NaCl-TaCl}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ で示される3元系の探索を行った。その結果、ナトリウムイオン伝導性塩化物としてトップクラスである $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える室温導電率を有する $\text{NaCl-TaCl}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系酸塩化物を見出した。これまでに、XRD測定及びTEM観察から同化合物は $\text{Na-Ta-Cl-O}$ 系ガラスマトリックス中にナノ結晶の $\text{NaCl}$ と $\text{Ta}_2\text{O}_5$ が分散していることがわかっている。ガラスマトリックスが主なイオン伝導経路であると考えられるが、ガラスがどのような構造であるのかが不明である。そこで、XAFS測定により化合物の中心金属であるタンタルの局所構造を明らかにすることを本測定の目的とした。

### 3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

表1に測定試料を示す。測定試料は大気に対して不安定なため、試料準備はグローブボックスで行い、測定はアルミラミネートに密閉した状態で行った。試料前後にイオンチャンバーを配置した透過法により、TaのL3端を測定した。測定データの解析にはathenaを使用した。

表1. 測定試料

試料
$\text{NaTaCl}_6$ ( $x = 0$ )
$\text{Na}_{1.25}\text{TaCl}_{5.75}\text{O}_{0.25}$ ( $x = 0.05$ )
$\text{Na}_{1.5}\text{TaCl}_{5.5}\text{O}_{0.5}$ ( $x = 0.1$ )
$\text{Na}_{1.75}\text{TaCl}_{5.25}\text{O}_{0.75}$ ( $x = 0.15$ )
$\text{Na}_2\text{TaCl}_5\text{O}$ ( $x = 0.2$ )
$\text{Na}_{2.25}\text{TaCl}_{4.75}\text{O}_{1.25}$ ( $x = 0.25$ )
$\text{Na}_{2.5}\text{TaCl}_{4.5}\text{O}_{1.5}$ ( $x = 0.3$ )

### 4. 実験結果と考察

それぞれの試料のEXAFSスペクトルをフーリエ変換して得られた動径分布関数を図1に示す。全ての試料で、約 $2\text{\AA}$ にTa-Clに由来するピークが確認された。酸素添加量の増加に伴い、ピーク強度の低下と、ピークシフトが確認された。ピーク強度の低下は $\text{TaCl}_6$ ユニットの一部が酸素に置換されたと考えられる。ピークシフトについては、酸素量が増加することで $\text{TaCl}_6$ ユニットが歪んだためと考えられる[3]。また、酸素量の多い、 $x = 0.25$ と $0.3$ では、約 $1.6\text{\AA}$ のTa-Oに起因すると考えられるピークの強度が増加した。以上から、酸素の添加量に応じて、局所構造が変化していることが明らかになった。

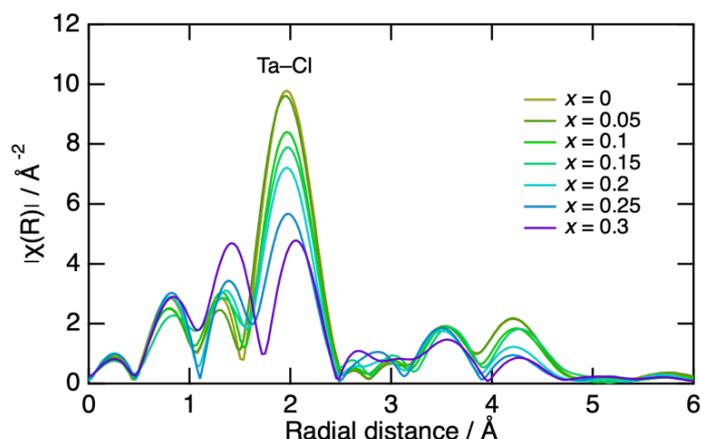


図1. 試料のTa-L3 EXAFSスペクトルから得られた動径分布関数.

### 5. 今後の課題

今回の測定において、 $\text{NaCl-TaCl}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系酸塩化物のTaに関する情報が得られた。今後は、構成元素であるCl, O, NaについてもXAFS測定を行い、より詳細な構造情報を得る予定である。また、測定試料は導電率が高いだけでなく、還元安定性に優れている。今後は、還元分解された試料のXAFS測定を行うことで、還元分解機構を明らかにし、材料設計指針を得る予定である。

### 6. 参考文献

- [1] K. Motohashi *et al.*, *ACS Mater. Lett.*, **6** (2024) 1178.
- [2] Z. Huang *et al.*, *ACS Mater. Lett.*, **6** (2024) 1732.
- [3] Y. Hu *et al.*, *Matter*, **7** (2024) 1.

### 7. 論文発表・特許(注:本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

### 8. キーワード(注:試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

ナトリウムイオン伝導体, 固体電解質, 酸塩化物

### 9. 研究成果公開について(注:※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限

は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末(2021 年 3 月 31 日)となります。) 長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- ① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 年 月)
- ② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期: 年 月)